

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 3月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-082588

[ ST.10/C ]:

[ JP2003-082588 ]

出 願 人

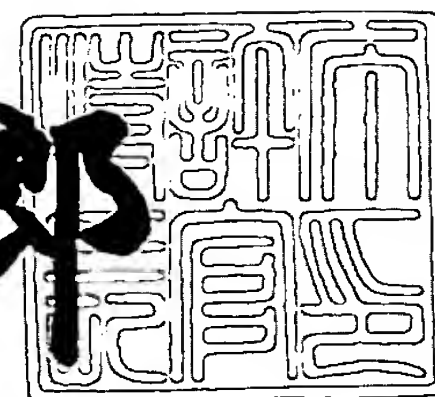
Applicant(s):

三菱電機株式会社

2003年 4月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3030000

【書類名】 特許願

【整理番号】 544656JP01

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

    【氏名】 吉瀬 幸司

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

    【氏名】 渡辺 寛

【特許出願人】

    【識別番号】 000006013

    【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100064746

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

    【識別番号】 100085132

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

    【識別番号】 100083703

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100098316

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】

【識別番号】 100109162

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 X線露光方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、下層膜を介して積層されたレジストに、X線源から発生したX線をX線マスクを介して照射するX線露光方法であって、

前記下層膜は、C元素を含み、下層膜に含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素が前記C元素となるように構成され、

前記下層膜の膜厚を  $t$  (nm)、前記下層膜の密度を  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、前記基板に含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素の吸収端を  $A_s$  (Å)、C元素のK殻吸収端を  $A_c$  (Å)、前記レジストに含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素の吸収端を  $A_r$  (Å) としたとき、 $0.5 \times A_r < 12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_c) < A_r$  の関係を満たし、

前記レジストに吸収されるX線の平均波長  $\lambda$  (Å) が、 $12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_s) \leq \lambda \leq A_r$  の関係を満たす、X線露光方法。

【請求項 2】 前記レジストに含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素が、C1元素であり、前記レジストの膜厚が100nm以下である、請求項1に記載のX線露光方法。

【請求項 3】 前記レジストの膜厚が40nm以下である、請求項2に記載のX線露光方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、X線源から発生したX線を、X線マスクを介してレジストへ照射するX線露光方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

X線露光における解像性は、原因の異なる二つの要因で決まるとされている。すなわちフレネル回折により決まる光学像の解像限界と、露光光の照射によって

レジスト中で発生する二次電子がレジストを感光させることによる、パターンのボケ（以下、単にボケと称する）による解像限界とである。この二次電子には、光電子およびオージェ電子が含まれる。

【 0 0 0 3 】

フレネル回折による解像限界  $L$  は、次式で表される。

$$L = k \cdot (\lambda \cdot D)^{1/2}$$

ここで、 $k$  は定数、 $\lambda$  は露光波長、 $D$  は X 線マスクとウェハの間隔である。この式から、露光波長が短いほど、また、X 線マスクとウェハとの間隔が狭いほど解像度が高くなることが分かる。

【 0 0 0 4 】

一方、X 線照射によりレジスト中で発生する二次電子によるボケは、たとえば非特許文献 1 の 2 2 2 頁に示されているように、露光波長が長いほど小さくなるとされていた。その結果、露光波長が長いほど解像度が高くなるとされていた。

【 0 0 0 5 】

一方、非特許文献 2 には、Br 元素をレジストに含有させることによって、二次電子によるボケが抑制されることが記載されている。

【 0 0 0 6 】

【非特許文献 1】

滝川，「ULSI リソグラフィ技術の革新」，第 1 版、株式会社サイエンスフォーラム，1994 年 11 月 10 日，p. 221 - 222

【 0 0 0 7 】

【非特許文献 2】

吉瀬幸司、外 6 名，「Suppression of secondary electron blur by using Br-containing resists in x-ray lithography」，Journal of Vacuum Science & Technology B, The Society Through the American Institute of Physics, Vol .20, No.6, Nov/Dec 2002, p. 2953 - 2957

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

上述の従来知見に基づくと、最適な露光波長について考える場合、フレネル

回折の影響と、二次電子によるボケとの解像性に与える影響は相反する。すなわち、フレネル回折の影響を減少させるには、露光波長は短いほど好ましく、一方、二次電子によるボケの影響を減少させるには、露光波長は長いほど好ましい。

【0009】

これらの影響により、非特許文献1の222頁の図3に示されるグラフからも読み取れるように、たとえばX線マスクとウェハとの間隔が5  $\mu\text{m}$ の場合、8  $\text{\AA}$ 付近が最適な露光波長であるとされており、露光波長が、これより短くなるほど解像性が悪化すると考えられてきた。

【0010】

この発明は、従来のX線露光に用いていたX線より、短波長の波長領域で二次電子によるボケを抑制しながらX線露光を行うことができるX線露光方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この発明に基づいたX線露光方法に従えば、基板上に、下層膜を介して積層されたレジストに、X線源から発生したX線をX線マスクを介して照射するX線露光方法であって、下層膜は、C元素を含み、下層膜に含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素がC元素となるように構成され、下層膜の膜厚を $t$  (nm)、下層膜の密度を $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、基板に含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素の吸収端を $A_s$  ( $\text{\AA}$ )、C元素のK殻吸収端を $A_c$  ( $\text{\AA}$ )、レジストに含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素の吸収端を $A_r$  ( $\text{\AA}$ )としたとき、 $0.5 \times A_r < 12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_c) < A_r$  の関係を満たし、レジストに吸収されるX線の平均波長 $\lambda$  ( $\text{\AA}$ )が、 $12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_s) \leq \lambda \leq A_r$  の関係を満たしている。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明にかかるX線露光方法は、図3に示すような基板12上に、含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素がC元素となるように構成した下層膜1

3 を介して積層したレジスト 1 1 に対し、X 線を露光する X 線露光方法である。本発明はこの露光方法において、下層膜 1 3 に含まれる C 元素から発生する二次電子のエネルギーと、基板 1 2 を構成する Si や SiO<sub>2</sub> などから発生する二次電子のエネルギーとの間に、差が存在していることに着目してなされたものである。これに着目することで、下層膜の膜厚をパラメータとする特定の波長領域で、二次電子によるボケが大きくなることが分かった。

## 【0 0 1 3】

本発明では、この新規な知見であるボケの大きな領域を、露光波長内に特定の吸収端を有する元素をレジスト中へ添加することにより、二次電子によりボケが抑制できるという効果により打ち消すことで、短波長の波長領域で二次電子によるボケを抑制しながら X 線露光を行うものである。

## 【0 0 1 4】

本実施の形態で用いる X 線を露光する露光システムの一例を図 1 に示す。図 1 に示すように、X 線源としての放射光発生装置（SR（Synchrotron Radiation）装置）3 1 から放射した X 線 3 2 は、ミラー 3 3 で反射し、フィルタ 3 4、ベリリウム窓 3 5、X 線マスク 3 6 を透過する。これらを透過した X 線は、転写する基板 1 2 上に下層膜 1 3 を介して積層されたレジスト 1 1 上に照射される。

## 【0 0 1 5】

図 2 は、X 線マスク 3 6 の構成を示している。図 2 に示すように、サポートリング 2 1 上にバックエッチされた Si 基板 2 2 が接着されている。Si 基板 2 2 の上には、メンブレン 2 3、エッチングストッパ 2 4 が成膜されている。その上面には、X 線吸収体 2 5 が所定のパターンに形成されている。

## 【0 0 1 6】

## （理論的検討）

まず、レジスト 1 1 に含まれる元素による二次電子を抑制する効果について説明する。前述の非特許文献 2 には、レジスト 1 1 に Br 元素を添加した場合の二次電子の抑制効果が記載されている。これを一般化すると、露光波長内のある吸収端を有する元素を添加することにより、その吸収端の約 1 / 2 の波長から、吸収端までの領域で、二次電子によるボケが抑制されることとなる。



## 【 0 0 1 7 】

図 4 は、その一例を示しており、二次電子の飛程に対して十分厚い膜厚のレジスト中央部における、各露光波長ごとの二次電子の広がり、すなわち解像寸法を示している。レジストには、C 1 元素を添加している。

## 【 0 0 1 8 】

図 4 に示すように、吸収端の  $1/2$  の波長から、吸収端までの領域において、添加した元素の影響によりボケが低減する。レジストに C 1 元素を添加した場合には、吸収端の  $1/2$  の波長である  $2.2 \text{ \AA}$  から、吸収端である  $4.4 \text{ \AA}$  の範囲において二次電子によるボケを低減することができる。

## 【 0 0 1 9 】

次に、上記の新規な知見を図 5 を用いて説明する。図 5 は、図 3 に示すような、基板 1 2 上に下層膜 1 3 を介して設けたレジスト 1 1 に X 線を照射した場合における、レジスト 1 1 と下層膜 1 3 との境界部での、各露光波長における二次電子の広がり示している。ここでは、レジスト 1 1 に添加する元素の影響は考慮していない。

## 【 0 0 2 0 】

図 5 に示すように、露光波長は 3 つの領域に分けられる。領域 1 は、基板 1 2 から発生した二次電子の影響でボケが発生する領域である。領域 3 は、基板 1 2 から発生した二次電子の影響は無いが、下層膜 1 3 から発生した二次電子の影響でボケが発生する領域である。この領域では、波長が短くなるにしたがって二次電子によるボケが増大する。領域 2 は、今回新たに見出された領域であり、基板 1 2 から発生した二次電子の影響は無いが、波長が長くなるにしたがって下層膜 1 3 から発生した二次電子の影響が増大する領域である。

## 【 0 0 2 1 】

これら 3 つの領域の境界の波長は、たとえば非特許文献 1 に記載されている、電子線の飛程であるグルンレンジから導出できる。ここで、下層膜 1 3 の密度を  $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、発生した二次電子のエネルギーを  $E \text{ (keV)}$  とすると、グルンレンジ  $R$  は次式で表される。

## 【 0 0 2 2 】



$$R = (46 / \rho) \times E^{1.75}$$

このグルンレンジRは、レジスト11と下層膜13との境界部での二次電子の広がりを検討する場合には、下層膜13の膜厚t (nm) に対応する。

#### 【0023】

二次電子が光電子の場合、(発生した二次電子のエネルギーE) = (吸収X線エネルギー) - (吸収端のエネルギー) で表すことができるので、(吸収X線エネルギー) =  $(t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + (\text{吸収端のエネルギー})$  となる。また、一般に、波長(Å) =  $12.4 / \text{エネルギー (keV)}$  の関係がある。

#### 【0024】

基板12を構成する元素のうち最も多くのX線を吸収する元素がSi元素の場合、露光スペクトル内で最もX線吸収係数の大きい、Si元素の吸収端をAs (Å)、下層膜13を構成する元素のうち露光スペクトル内で最も多くのX線を吸収する元素がC元素の場合、C元素のK殻吸収端をAc (Å) とすると、領域2の波長は、 $12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / As)$  から、 $12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / Ac)$  までの範囲となる。

#### 【0025】

ここでレジスト11を構成する元素の二次電子を抑制する効果について考える。レジスト11を構成する元素のうち露光スペクトル内で最も多くX線を吸収する元素の、吸収端をAr (Å) とすると、 $0.5 \times Ar < 12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / Ac) < Ar$  の関係を満たすことが好ましい。前述のように、吸収端の1/2の波長( $0.5 \times Ar$ ) から、吸収端(Ar)までの領域において、添加した元素の影響によりボケが低減する。したがって、この関係を満たすことにより領域2から領域3に跨る波長で発生する、二次電子の広がりのピークを抑えることができる。

#### 【0026】

この場合に、レジストに吸収されるX線の平均波長λが、 $12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / As) \leq \lambda \leq Ar$  の範囲内であれば、短波長のX線を使用しながら、下層膜13で発生する二次電子の影響を、図4で示した、レジスト11を構成する元素による二次電子抑制効果で打ち消すことができる。

これにより、短波長のX線を使用した場合における二次電子によるボケの増加を抑制しながら、フレネル回折による影響が低減できて、結果として解像性が向上する。

## 【0027】

領域2は、C元素を主成分とした下層膜13から発生した二次電子（C元素の光電子）の飛程が下層膜13の膜厚より大きくなる場合に生じる。図6に示すように、Si元素の吸収端である6.7 Åより短い波長において、Si元素から発生する二次電子のエネルギーは、常にC元素より小さいことが分かる。したがって、Si元素から放出された二次電子の飛程は、C元素から放出された光電子の飛程より、6.7 Åより短い波長において常に小さい。そのため、C元素を主成分とした下層膜13から発生した二次電子（C元素の光電子）の飛程が、下層膜13の膜厚より大きく、かつ、Si元素から発生した二次電子の飛程が、下層膜13の膜厚より小さいためパターンの解像性に影響を与えない領域2が存在する。

## 【0028】

（基板から発生する二次電子と露光波長との関係）

光電子のエネルギーは、（光電子のエネルギー）＝（入射X線エネルギー）－（内殻の束縛エネルギー）で表される。吸収したX線の波長が2.5 Åの場合、Si元素からなる基板12から発生する光電子のエネルギーは、Si元素の吸収端が6.7 Åであるので、 $12.4 / 2.5 - 12.4 / 6.7 = 3.12 \text{ keV}$ である。また、オージェ電子のエネルギーは、（オージェ電子のエネルギー）＝（内殻の束縛エネルギー）－2×（外殻の束縛エネルギー）で表されるから、 $12.4 / 6.7 - 2 \times (0.148 + 0.100 + 0.099) / 3 = 1.61 \text{ keV}$ である。したがって、光電子のエネルギーの方が大きいため、飛程も長い。

## 【0029】

光電子の下層膜13におけるグルンレンジRは、下層膜の密度を $1.2 \text{ g/cm}^3$ とすると、 $R = 46 / 1.2 \times 3.12^{1.75} = 281 \text{ nm}$ となる。この場合Siからなる基板12から発生した光電子のレジスト11への影響は、281 nm

m以上の膜厚の下層膜 1 3 を用いることで除去できる。このような関係を一般化すると、S i からなる基板 1 2 から発生した二次電子の影響がレジスト 1 1 に現れない最短の波長 $\lambda_1$  (Å) は、 $\lambda_1 = 12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_s)$  となる。 $\lambda_1$  より長い波長では、膜厚 t (nm) の下層膜 1 3 を挿入することで、基板 1 2 の S i 元素から発生した二次電子のレジスト 1 1 への影響がなくなる。

【 0 0 3 0 】

したがって、レジスト 1 1 に吸収される波長が、 $\lambda_1$  以上の波長を多く含むように、吸収される X 線の平均波長が $\lambda_1$  以上となるようにすることが好ましい。たとえば下層膜 1 3 の膜厚が 3 0 0 nm の場合には、2.4 Å 以上の波長であれば、基板 1 2 に含まれる S i 元素から発生した二次電子のレジスト 1 1 への影響がなく好ましい。

【 0 0 3 1 】

(下層膜で発生する二次電子と露光波長との関係)

一方、C 元素を含む下層膜 1 3 について検討する。ここでは、下層膜 1 3 を、ポリヒドロキシスチレン ( $C_8H_8O$ ) で構成している。このポリヒドロキシスチレンを構成する元素のうち、C 元素の X 線吸収係数が最も大きい。C 元素の K 殻吸収端は 43.7 Å であるので、波長が 3.5 Å の X 線を吸収して発生する光電子のエネルギーは、 $12.4 / 3.5 - 12.4 / 43.7 = 3.26$  keV である。オージェ電子のエネルギーは、 $0.284 - 0.06 \times 2 = 0.272$  keV である。光電子のエネルギーの方が、オージェ電子のエネルギーより大きいため飛程も長い。

【 0 0 3 2 】

下層膜 1 3 から発生した光電子のグリンレンジ R は、 $R = (46 / 1.2) \times 3.26^{1.75} = 303$  nm となる。下層膜 1 3 の膜厚を 3 0 0 nm とすると、3.5 Å より短い波長では、下層膜 1 3 の一方の表面で発生した光電子の一部は下層膜 1 3 を突き抜け、反対側の表面に飛び出す。このような現象が起こる波長 $\lambda_2$  (Å) を一般化すると次式で表すことができる。 $\lambda_2 = 12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_c)$  となる。

## 【 0 0 3 3 】

下層膜 1 3 で発生した光電子の飛程が、下層膜 1 3 の膜厚より大きい場合、下層膜 1 3 で発生した光電子によるレジスト 1 1 への影響は減少する。図 7 は、薄膜の全面に X 線を照射した場合の、膜の深さ方向に対する蓄積されたエネルギーの分布を模式的に表している。図 7 においてグラフの原点が薄膜表面である。図 7 において、A で示すように、膜厚が飛程より十分に厚い場合には、膜中央部の蓄積エネルギーは一定であり、膜表面の蓄積エネルギーは、中央部の半分となっている。膜表面では、膜表面から膜外に飛び出した二次電子のエネルギーに相当するエネルギーを失う一方、膜外から二次電子が飛んでこないためである。この膜上にレジストがある場合には、膜外に飛び出した二次電子のエネルギーの一部がレジストに蓄積される。

## 【 0 0 3 4 】

図 7 において、B および C で示すように、膜が薄くなっても、膜厚が飛程より大きい場合には、膜表面で減少するエネルギー量は変わらない。D で示すように、膜厚が飛程より小さくなると、膜表面でのエネルギーが減少する。これは、膜外に飛び出すエネルギーが減少していることを意味している。このように、レジストおよび下層膜の 2 層構造において、下層膜で発生した光電子の飛程が、下層膜の膜厚より大きい場合、下層膜で発生した光電子がレジスト中で失うエネルギーの量は減少する。下層膜で発生した光電子によるボケの、解像性に与える影響は大きいので、エネルギーが減少することで解像性が向上する。

## 【 0 0 3 5 】

既に行った計算から明らかなように、たとえば、下層膜 1 3 の膜厚が 3 0 0 n m の場合、波長が 2 . 4 Å から 3 . 5 Å の範囲で、S i からなる基板 1 2 で発生した二次電子の影響がなく、下層膜 1 3 で発生した光電子の飛程が下層膜 1 3 の膜厚より大きい。このような条件下でレジスト 1 1 に添加する適切な元素について検討する。

## 【 0 0 3 6 】

レジスト中に含有された元素の吸収端を  $A_r$  (Å) とすると、 $2.4 < A_r$ 、および、 $0.5 \times A_r < 3.5$  (すなわち、 $A_r < 7.0$ ) であれば、下層膜か

ら発生した二次電子によるボケを効果的に打ち消すことができる。このような吸収端を有する元素としては、Si, P, S, Clなどが挙げられる。このような元素をレジスト11に添加すれば効果的である。

#### 【0037】

下層膜の膜厚が200nmの場合について同様に計算すると、 $2.8 < A_r$ 、および、 $0.5 \times A_r < 4.3$ （すなわち、 $A_r < 8.6$ ）となる。このような吸収端を有する元素としては、Si, P, S, Cl, Brなどが挙げられる。このように、下層膜の膜厚に応じて、レジスト11に添加する元素は適宜選択し得る。

#### 【0038】

本実施の形態にかかるX線露光方法をまとめると、以下のようになる。基板12上に、下層膜13を介して積層したレジスト11に、X線源31から発生させたX線32をX線マスク36を介して照射する。下層膜13は、C元素を含み、下層膜13に含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素がC元素となるように構成する。下層膜13の膜厚を $t$  (nm)、下層膜13の密度を $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、基板12に含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素の吸収端を $A_s$  (Å)、C元素のK殻吸収端を $A_c$  (Å)、レジスト11に含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素の吸収端を $A_r$  (Å)としたとき、 $0.5 \times A_r < 12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_c) < A_r$ の関係を満たすような、レジスト11および下層膜13を使用する。このような条件下で、レジスト11に吸収されるX線の平均波長 $\lambda$  (Å)が、 $12.4 / ((t \times \rho / 46)^{(1/1.75)} + 12.4 / A_s) \leq \lambda \leq A_r$ の関係を満たすようにX線を露光する。

#### 【0039】

このようにX線を露光することで、下層膜13の効果により、基板12から発生した二次電子の影響を回避できる。また、上記のような吸収端 $A_r$ を有する元素をレジスト11に添加したことにより、下層膜13から発生した二次電子の影響を抑制しながら、比較的短波長のX線を使用することができる。これらの結果、レジスト11に良好なパターン形成が可能となる。



## 【 0 0 4 0 】

(イメージコントラストを用いた計算例)

次に、図 8 に示すような、矩形の X 線光学像を仮定し、その像が二次電子によるボケで劣化してレジスト中に蓄積されるエネルギー分布を  $IC = (I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min})$  で定義されるイメージコントラスト  $IC$  で評価した。イメージコントラスト  $IC$  は、レジスト中に蓄積されたエネルギー像を評価するための一つの指標であり、実際の転写されたパターン形状、解像性と密接に関係している。ここで  $I_{max}$  および  $I_{min}$  はそれぞれ、図 2 に示すような、X 線吸収体 25 の無い隙間部分の真下と、X 線吸収体 25 の真下とにおいてレジストに蓄積されたエネルギーの大きさを示している。イメージコントラスト  $IC$  は、0 から 1 までの値をとり、値が大きいほど、パターン形状、解像性がよい。

## 【 0 0 4 1 】

以下の計算は、Si からなる基板 12 からの影響の無い波長領域 (2.5 Å 以上) に対して実施している。計算において、基板 12 とレジスト 11 との間に挿入する下層膜 13 として、膜厚 300 nm のポリヒドロキシスチレン ( $C_8H_8O$ ) を用いた。

## 【 0 0 4 2 】

レジスト 11 には、C, H, O 元素により構成される密度  $1.2 \text{ g/cm}^3$  のレジストを用い、膜厚が 40 から 200 nm の場合について計算を実施した。図 9 に、イメージコントラスト  $IC = 0.35$  で解像すると仮定した場合の限界解像寸法の波長依存性を示す。図 9 では、限界解像寸法が小さいほど二次電子によるボケが小さいことを示している。これによると、約 3.5 Å がピークであり、これより X 線波長が短くなると、グルンレンジを用いた考察の通り、二次電子によるボケが減少している。また、レジスト 11 の膜厚が薄いほど、二次電子によるボケが減少している。これは、レジスト 11 中で発生した二次電子が広がる前に膜外に放出されることによる。

## 【 0 0 4 3 】

次に、C1 元素を 15 wt% 含有したレジスト 11 に関して同様の評価を行った。下層膜 13 の膜厚は上記と同様に 300 nm である。図 10 にその計算結果を

示す。図 1 0 に示すように、図 9 の場合は 3. 5 Å 付近に現れていたピークがなくなっている。これは、C 1 元素をレジスト 1 1 に含有させたことにより、下層膜 1 3 の二次電子によるボケが低減されたことによるものである。また、図 9 の場合と同様に、レジスト 1 1 の膜厚が薄くなるほど、二次電子によるボケが低減している。

#### 【 0 0 4 4 】

ここで、C 1 元素による低減効果は C 1 元素の K 殻吸収端より短い波長で顕著である。C 1 元素の K 殻吸収端より短波長側では、C 1 元素の X 線吸収係数は、下層膜 1 3 の主な構成元素である C 元素より大きく、C 元素を主成分とした下層膜 1 3 で発生した二次電子の影響が小さくなるためである。また、C 1 元素の吸収端の短波長側の吸収端近傍である、3. 5 から 4 Å では、C 1 元素による X 線吸収エネルギーが非常に大きい。そのため、この範囲では C 1 元素の添加によってもたらされる、レジストパターンへの改善効果が大きく、この領域での二次電子の広がり、レジスト 1 1 の膜厚が 1 0 0 nm 以下のすべての場合で、従来用いていた 8 Å の場合より二次電子によるボケが小さくなる。したがって、レジスト 1 1 の膜厚は、1 0 0 nm 以下であることが好ましい。

#### 【 0 0 4 5 】

レジスト 1 1 の膜厚が 4 0 nm では、基板 1 2 に含まれる S i 元素からの二次電子の影響が現れる 2. 5 Å から、C 1 元素の短波長側の吸収端近傍である 4 Å までの領域で、従来最良とされていた 8 Å の二次電子によるボケより小さくなる。したがって、レジスト 1 1 の膜厚が 4 0 nm 以下であればさらに好ましい。

#### 【 0 0 4 6 】

レジスト 1 1 中の C 1 元素の含有量を増やすことで、この二次電子によるボケの低減効果は大きくなり、より厚い膜厚のレジスト 1 1 において、従来用いていた 8 Å で発生する二次電子によるボケより改善することができる。

#### 【 0 0 4 7 】

このように従来用いられていた 8 Å の波長より、短い波長領域の X 線を用いて露光することにより、二次電子の影響を低減することができることに加えて、フレネル回折による解像性が向上するので、微細なパターン形成が可能となる。



【 0 0 4 8 】

なお、レジスト 1 1 の膜厚は、下層膜 1 3 をエッチングする工程を考慮して 1 0 n m より厚くする必要がある。

【 0 0 4 9 】

(実施例)

露光波長内に特定の波長の吸収端を有する、レジスト 1 1 に添加する元素として C 1 元素を選択した。レジスト 1 1 としては、C 1 元素が 1 5 wt % 添加された、 $C_{13}H_{15}O_2C1_1$  を用いた。レジスト 1 1 の膜厚は 7 0 n m とした。図 1 1 に各 X 線波長において、レジスト 1 1 全体の X 線吸収量を 1 とした場合の各元素の X 線吸収量の割合を示す。H 元素の吸収量は、ほぼ 0 であるため記載していない。C 1 元素の K 殻吸収端 (4. 4 Å) 以下では、C 1 元素による X 線吸収量が最も多く、また、半分以上を占め、C 1 元素から発生した二次電子が支配的であることが分かる。C 1 元素の含有量をさらに増加させたレジストを使用すれば、C 1 元素から発生した二次電子がさらに支配的になる。

【 0 0 5 0 】

図 1 に示す放射光発生装置 3 1 としては、軌道半径が 0. 5 9 3 m、エネルギーが 0. 5 8 5 G e V のリングを有するものを用いた。ここでは、制動放射による X 線を発生する放射光発生装置について説明しているが、プラズマ X 線源などの特性 X 線を用いた放射光発生装置を用いても同様の効果が得られる。

【 0 0 5 1 】

最適なミラー 3 3 の材料は、X 線入射角によって異なる。本実施例では、X 線入射角を 8 9 度としたが、この場合には、H f, T a, W, R e, O s, I r, A u, P t などの原子番号が大きい材料、または、これらの合金が、C 1 元素の K 殻吸収端以下の波長の反射率が高いため好ましい。ここでは、ミラー 3 3 として、 $SiO_2$  からなる基板に、P t が蒸着されたものを使用した。また、ミラー 3 3 への X 線入射角を大きくした場合には、より短波長の光を反射することが可能となるため、T i, V, C r, M n, F e, C o, N i, C u, Z n, R u, R h, P d, A g や、これらの合金、窒化物、炭化物、硼化物、ダイヤモンド、D L C (Diamond Like Carbon) , 窒化硼素など、様々な材料で高い反射率が得

られ、これらの材料も使用可能である。なお、ここでは、2枚のミラー33、33を用いてX線を反射しているが、1枚のミラー33でも、ミラー33を使用しなくても同様の効果が得られる。

#### 【0052】

フィルタ34には、カプトン（登録商標）のようなポリイミドフィルムからなる厚さ100 $\mu$ mのフィルタを使用した。また比較のためフィルタ34を使用しない、異なる波長の場合についても実験を行った。ベリリウム窓35の厚みは、20 $\mu$ mとした。

#### 【0053】

図2に示す、メンブレン23には、ダイヤモンドを用い、エッチングストッパ24には、Crを使用した。X線吸収体25には、Wを使用し、フィルタ使用時には、500nmの厚みとし、フィルタ不使用時には300nmの厚みとした。

#### 【0054】

図3に示す、基板12にはSiを使用し、基板12とレジスト11との間には、C元素を主成分とするレジストを高温（300℃）でバークして、レジストとしての性質を不活性にした厚さ300nmの下層膜13を挿入した。

#### 【0055】

上記の条件において、フィルタ有りおよびフィルタ無しの場合のレジスト11に吸収されたエネルギースペクトルを図12に示す。図12では、全吸収エネルギーを1として規格化している。露光エネルギー強度の中心となる平均波長は、フィルタ有りの場合で3.9 $\text{\AA}$ 、フィルタ無しの場合で8.3 $\text{\AA}$ となる。この8.3 $\text{\AA}$ は、従来最良と考えられていた8 $\text{\AA}$ にほぼ相当する。また、主な露光波長のレンジは、フィルタ有りの場合で、3.0から4.4 $\text{\AA}$ 、フィルタ無しの場合で、6から12 $\text{\AA}$ である。

#### 【0056】

レジスト11とX線吸収体25との間隔を10 $\mu$ mに設定し、上記の条件で、60nm L&S (Line And Space) パターンの転写を行ったところ、フィルタ使用時の方が、フィルタ不使用時よりも、好ましい形状のレジストパターンを得ることができた。すなわち従来最良と考えられてきた波長である8 $\text{\AA}$ に近い、平均

8. 3 Åの波長のX線が吸収されるようにX線を照射して露光するよりも、平均 3. 9 Åの波長のX線が吸収されるようにX線を照射して露光した場合の方がX線マスク 3 6のX線吸収体 2 5のパターンに忠実な高品質のパターンを転写することができた。

【0 0 5 7】

最後に、図 1 3 を参照して、図 1 3 (a) のようなレジスト 1 1 にパターンを形成した後、下層膜 1 3 にパターンを転写する方法について説明する。図 1 3 (b) を参照して、レジストの膜厚より薄い膜厚の材料 1 5 をスパッタにより積層する。ここでは材料 1 5 として、Si を用いている。材料 1 5 としては、Si の他、SiO<sub>2</sub>, Cr, W, Ta などを用いることができる。

【0 0 5 8】

図 1 3 (c) を参照して、基板 1 2 をレジスト 1 1 が溶解する液に浸す。その結果、レジストパターンに対して、反転した金属膜のパターンが形成される。図 1 3 (d) を参照して、O<sub>2</sub> を含むガスを用いてエッチングし、下層膜 1 3 の不要な箇所を除去する。このときO<sub>2</sub> を含むガスに対して、材料 1 5 と下層膜 1 3 との選択比が高いので、下層膜 1 3 を容易にエッチングすることができる。このようにして、下層膜 1 3 へのパターンの転写を行うことができる。

【0 0 5 9】

なお、今回開示した上記実施の形態はすべての点で例示であって、限定的な解釈の根拠となるものではない。したがって、本発明の技術的範囲は、上記した実施の形態のみによって解釈されるのではなく、特許請求の範囲の記載に基づいて画定される。また、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に用いる露光システムの一例を示す斜視図である。

【図 2】 X線マスクの構造を示す断面図である。

【図 3】 レジストおよび下層膜が設けられた基板の構造を示す断面図である。

【図 4】 レジストに添加した元素による二次電子の低減効果を示すグラフ

である。

【図 5】 下層膜と S i 基板で発生した二次電子のパターン解像性への影響を示すグラフである。

【図 6】 下層膜に含まれる元素である C 元素と、基板に含まれる元素である S i 元素とにおいて、X 線を吸収した際に発生する主な二次電子のエネルギーを示すグラフである。

【図 7】 薄膜の全面に X 線を照射した場合の、膜の深さ方向に対する蓄積されたエネルギーの分布を模式的に示すグラフである。

【図 8】 イメージコントラストの概念を説明する説明図である。

【図 9】 イメージコントラスト  $IC = 0.35$  で解像すると仮定した場合の限界解像寸法の波長依存性を示すグラフである。

【図 10】 イメージコントラスト  $IC = 0.35$  で解像すると仮定し、レジストに C 1 元素を添加した場合の限界解像寸法の波長依存性を示すグラフである。

【図 11】 各 X 線波長における、レジスト全体の X 線吸収量を 1 とした場合の各元素の X 線吸収量の割合を示すグラフである。

【図 12】 フィルタ有りおよびフィルタ無しの場合のレジスト 1 1 に吸収されたエネルギースペクトルを示すグラフである。

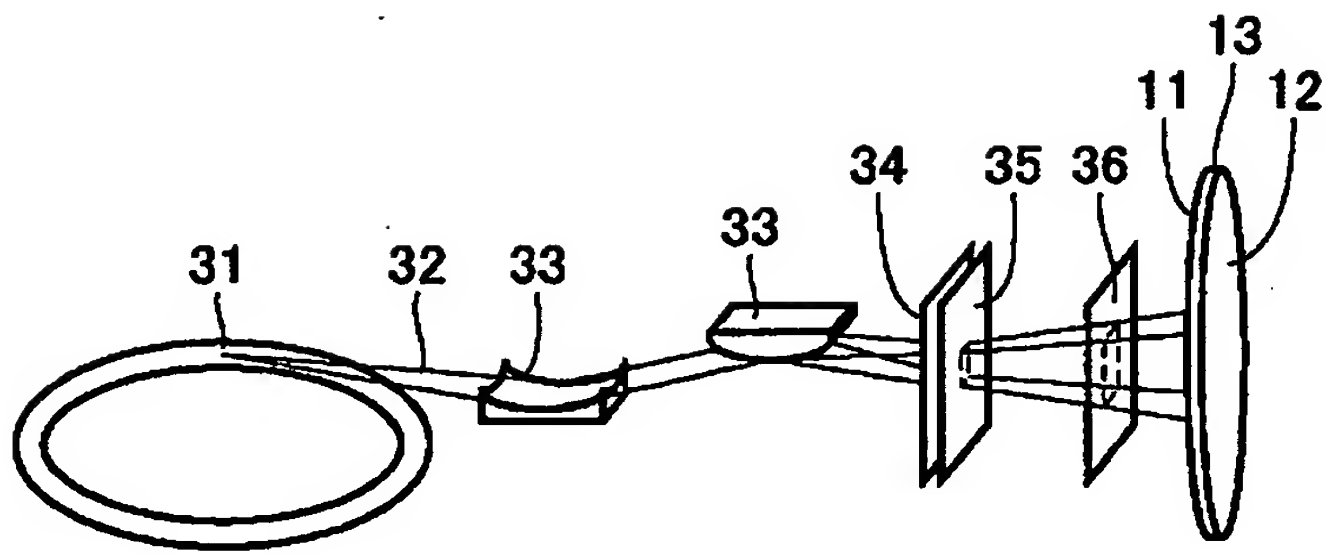
【図 13】 レジストに形成されたパターンを下層膜に転写する工程を示す断面工程図である。

【符号の説明】

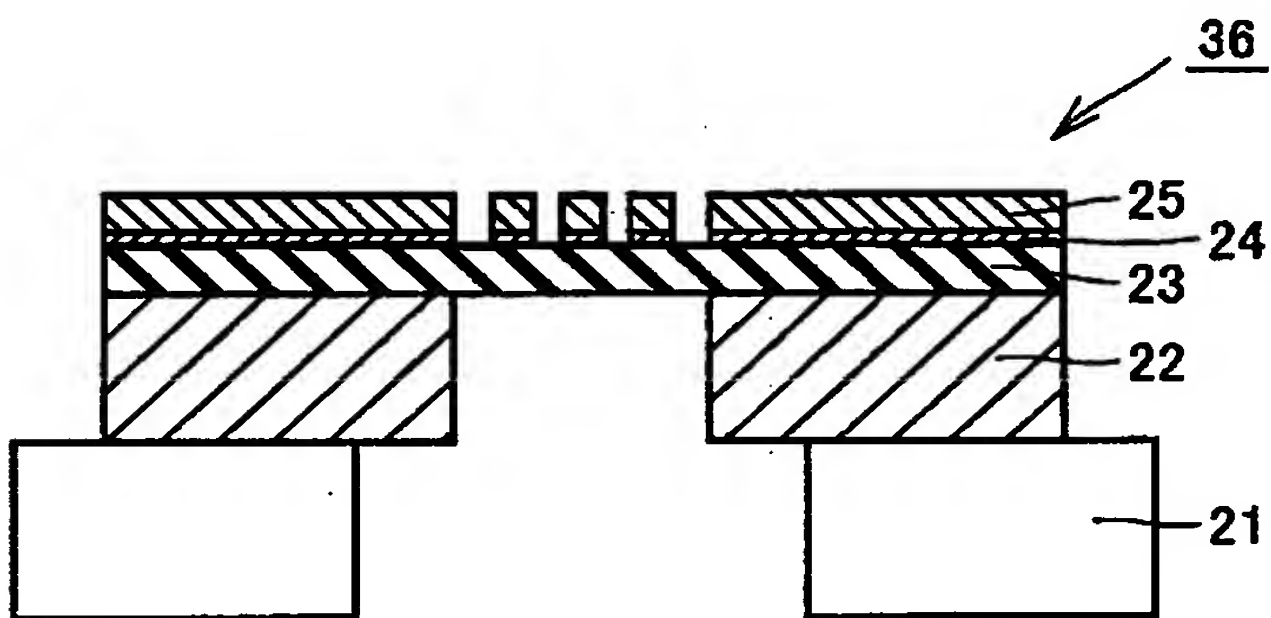
1 1 レジスト、1 2 基板、1 3 下層膜、2 5 X 線吸収体、3 1 放射光発生装置（X 線源）、3 6 X 線マスク。

【書類名】 図面

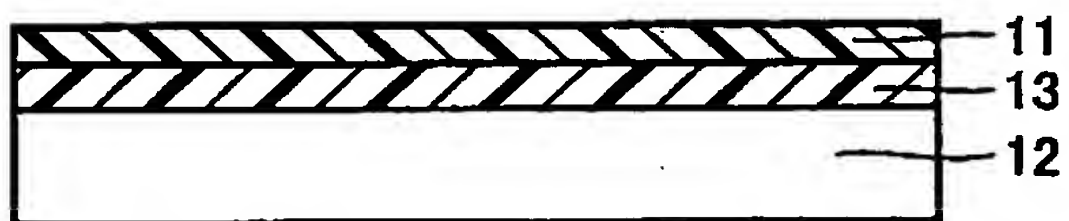
【図 1】



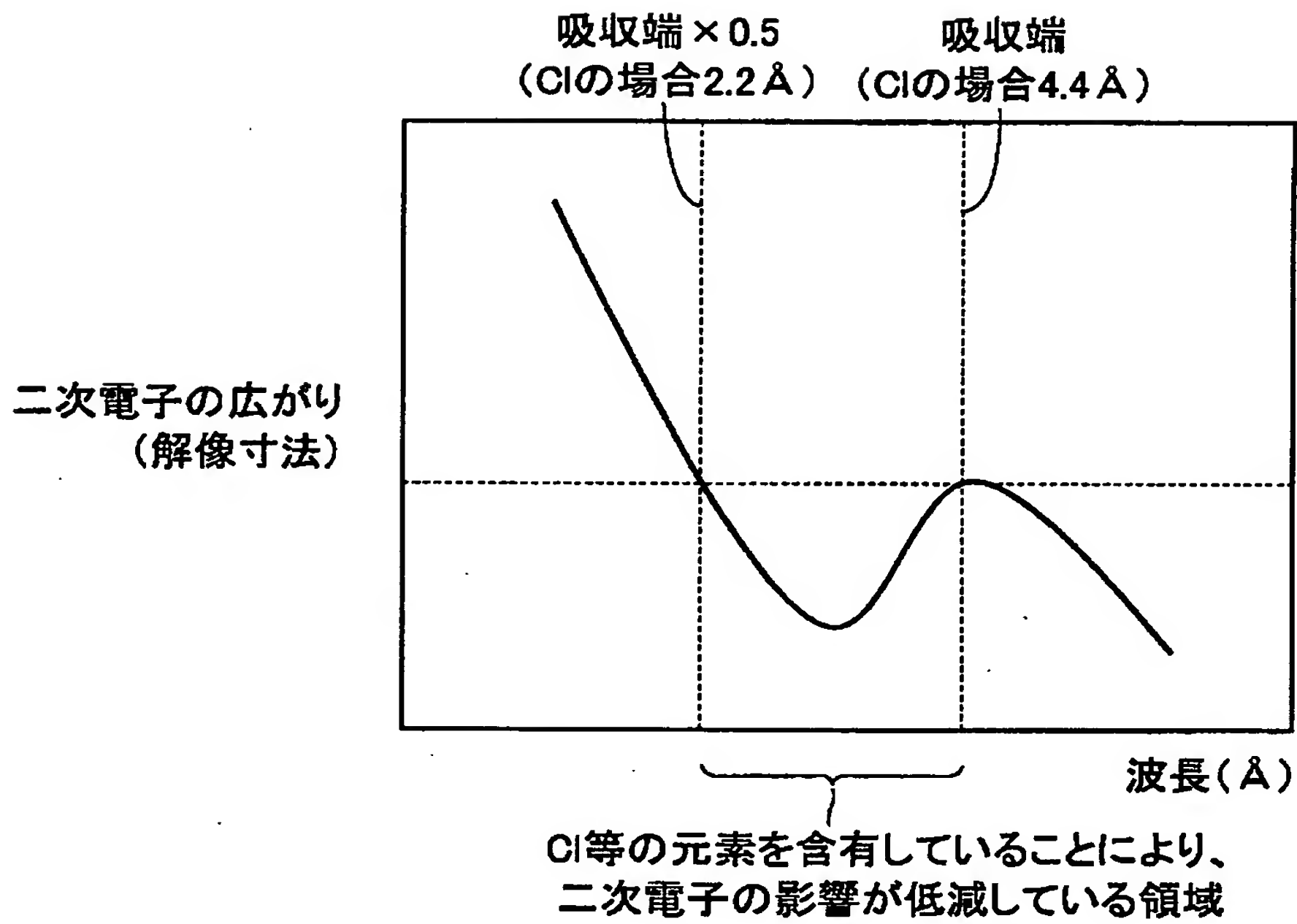
【図 2】



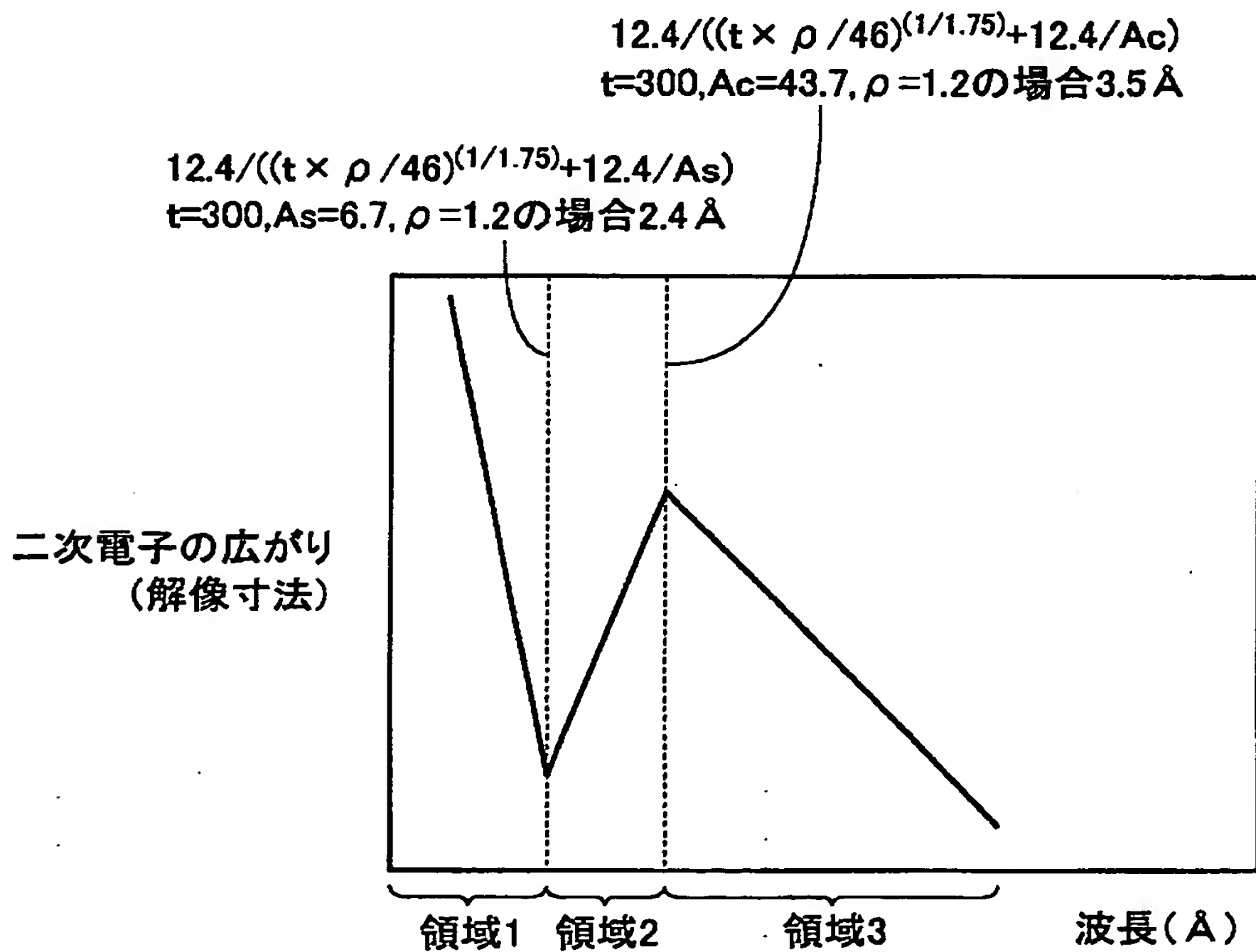
【図 3】



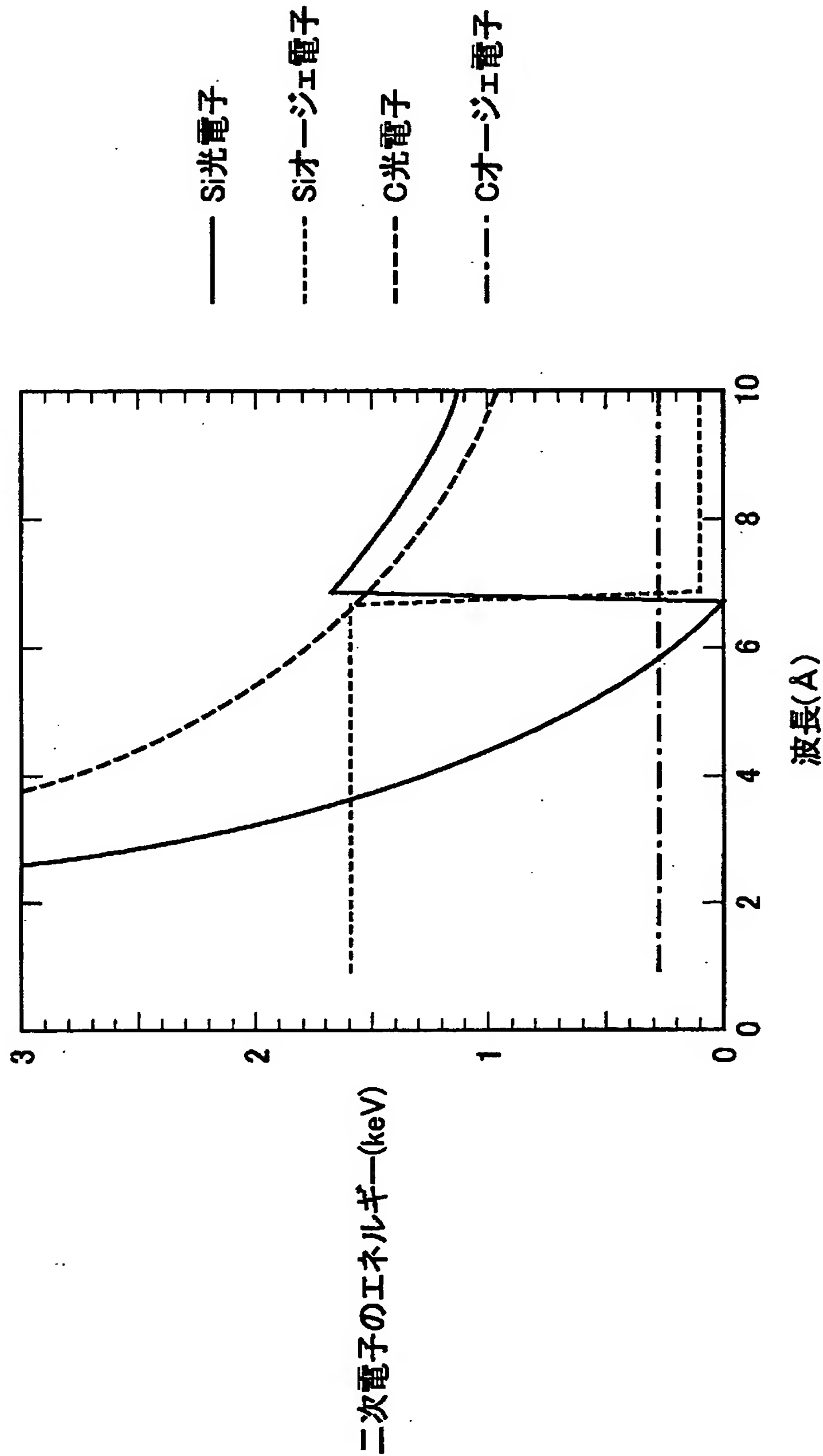
【図 4】



【図 5】

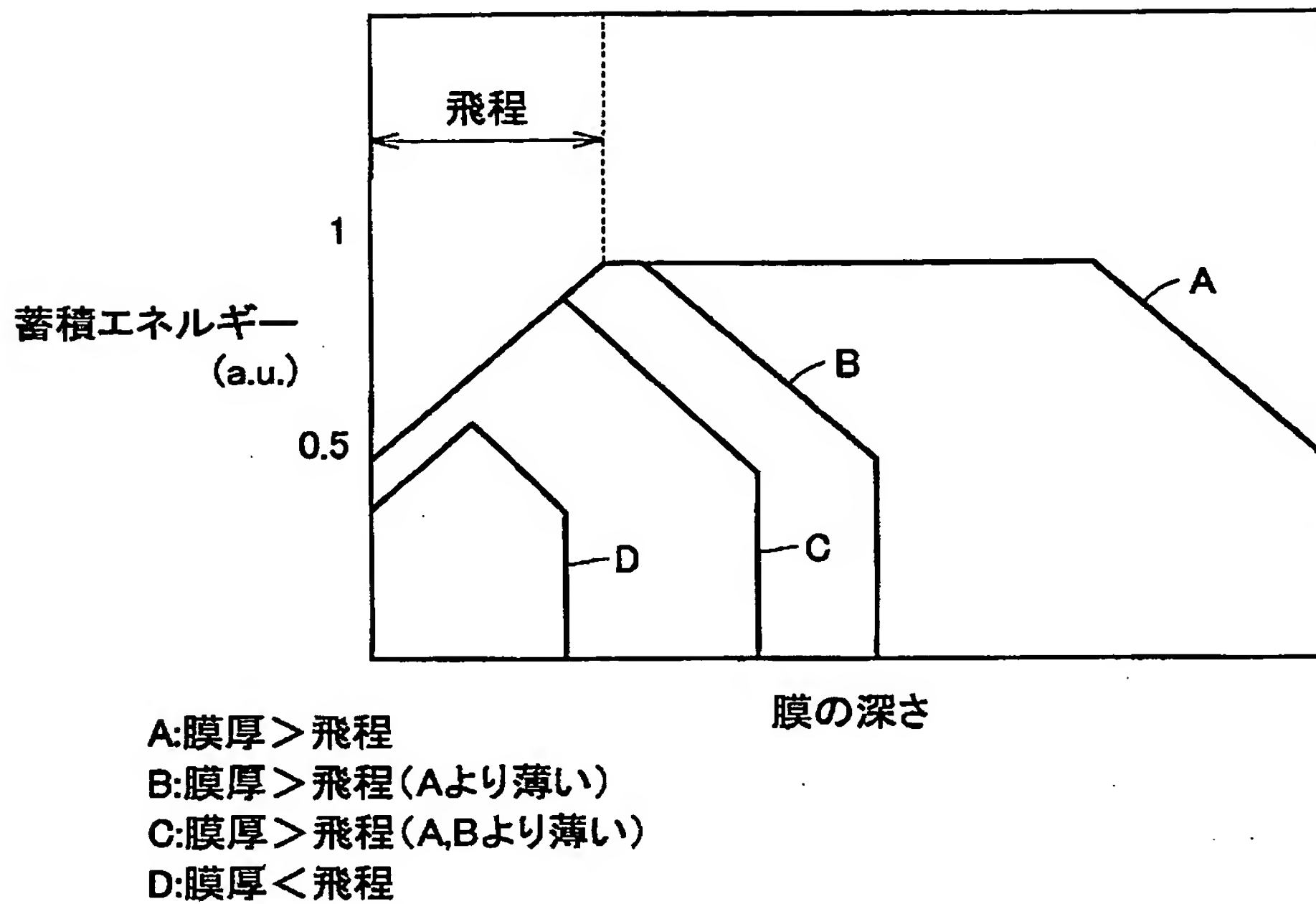


【図 6】

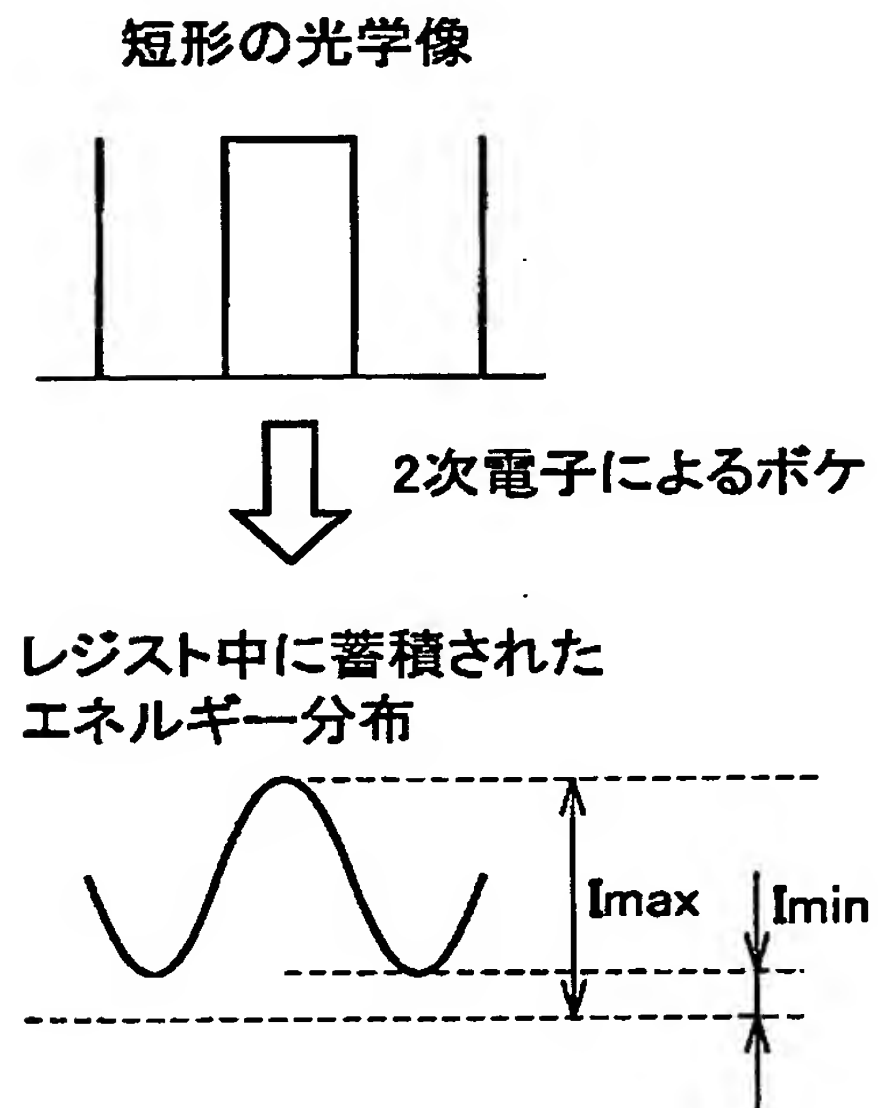




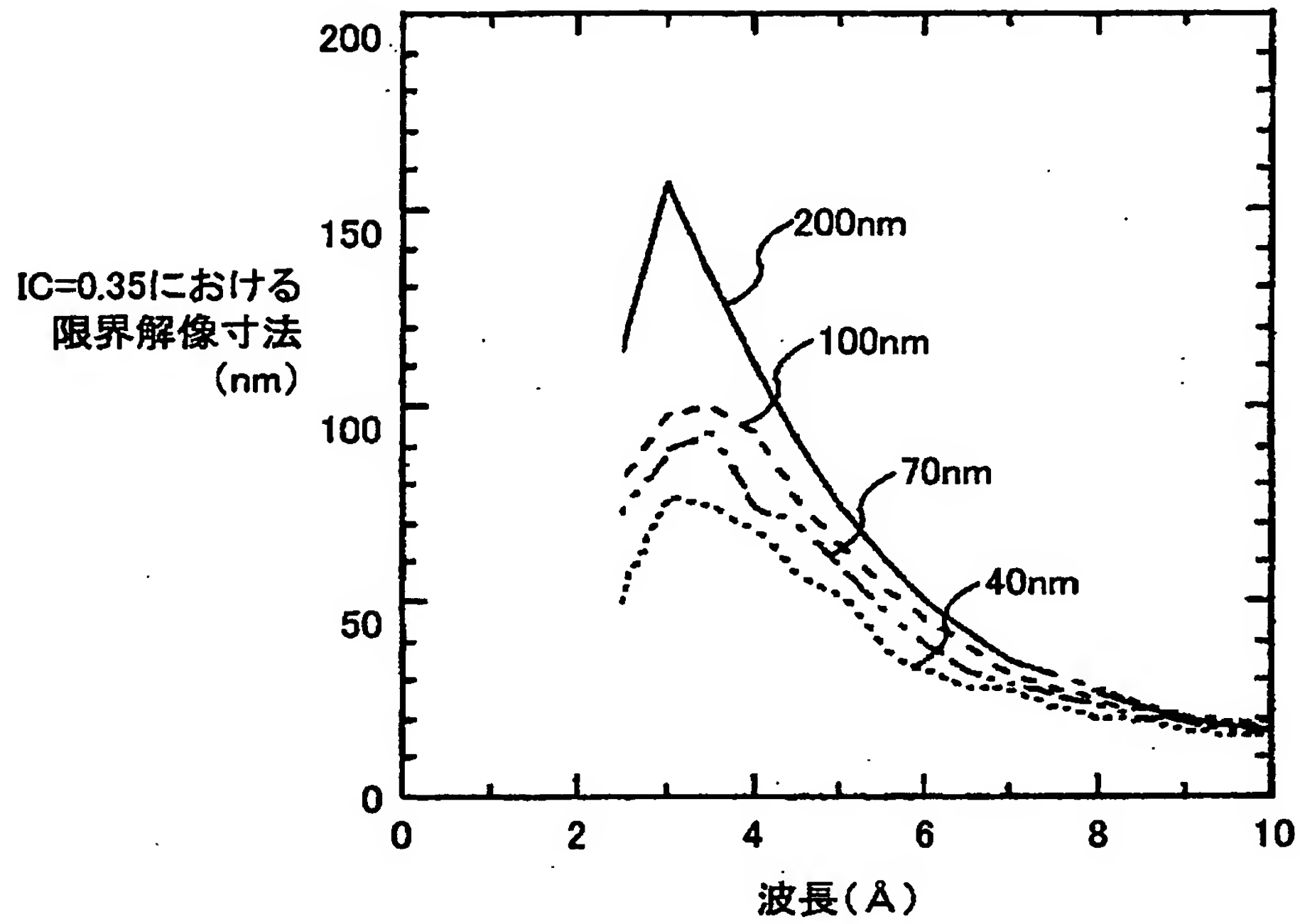
【図 7】



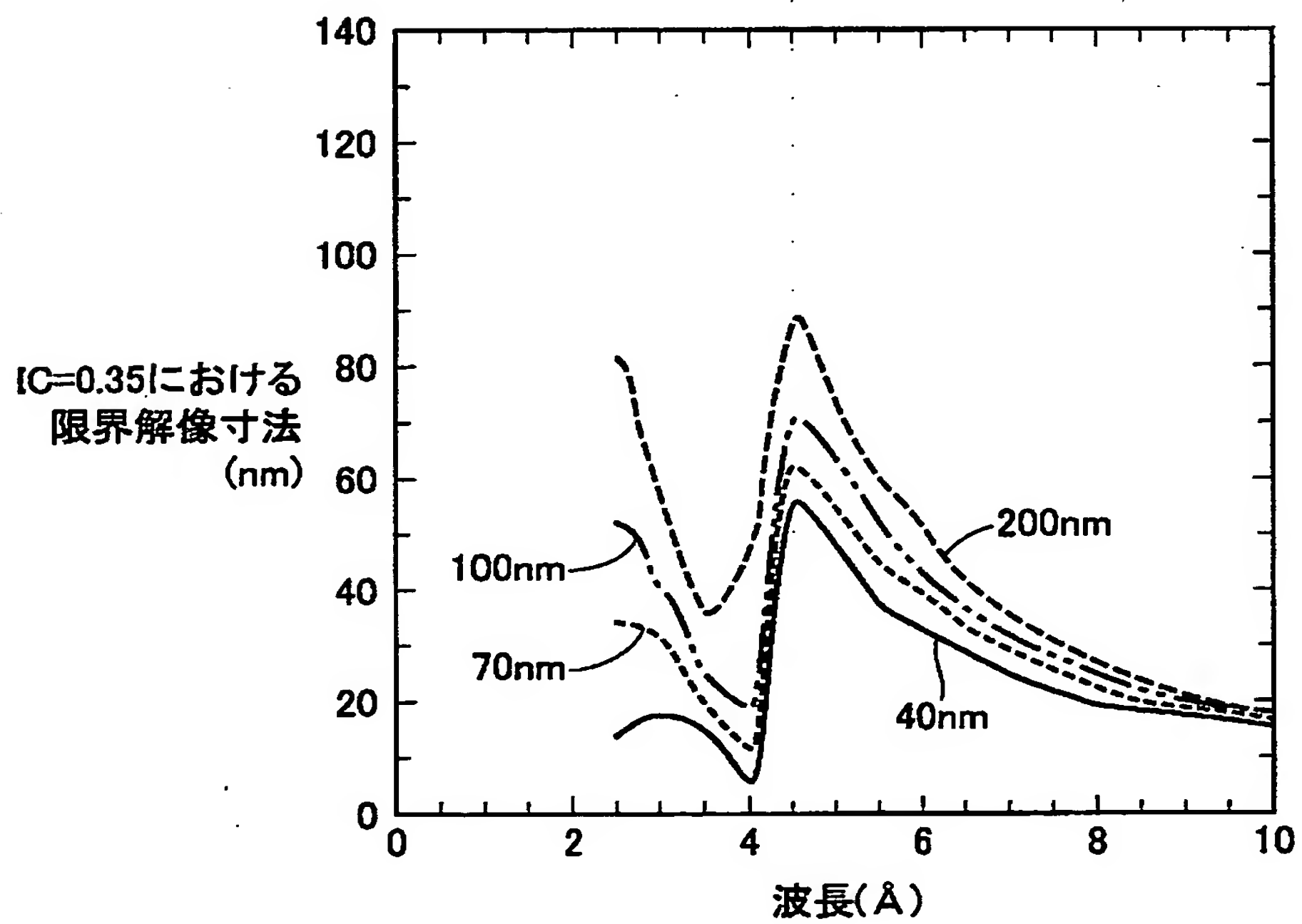
【図 8】



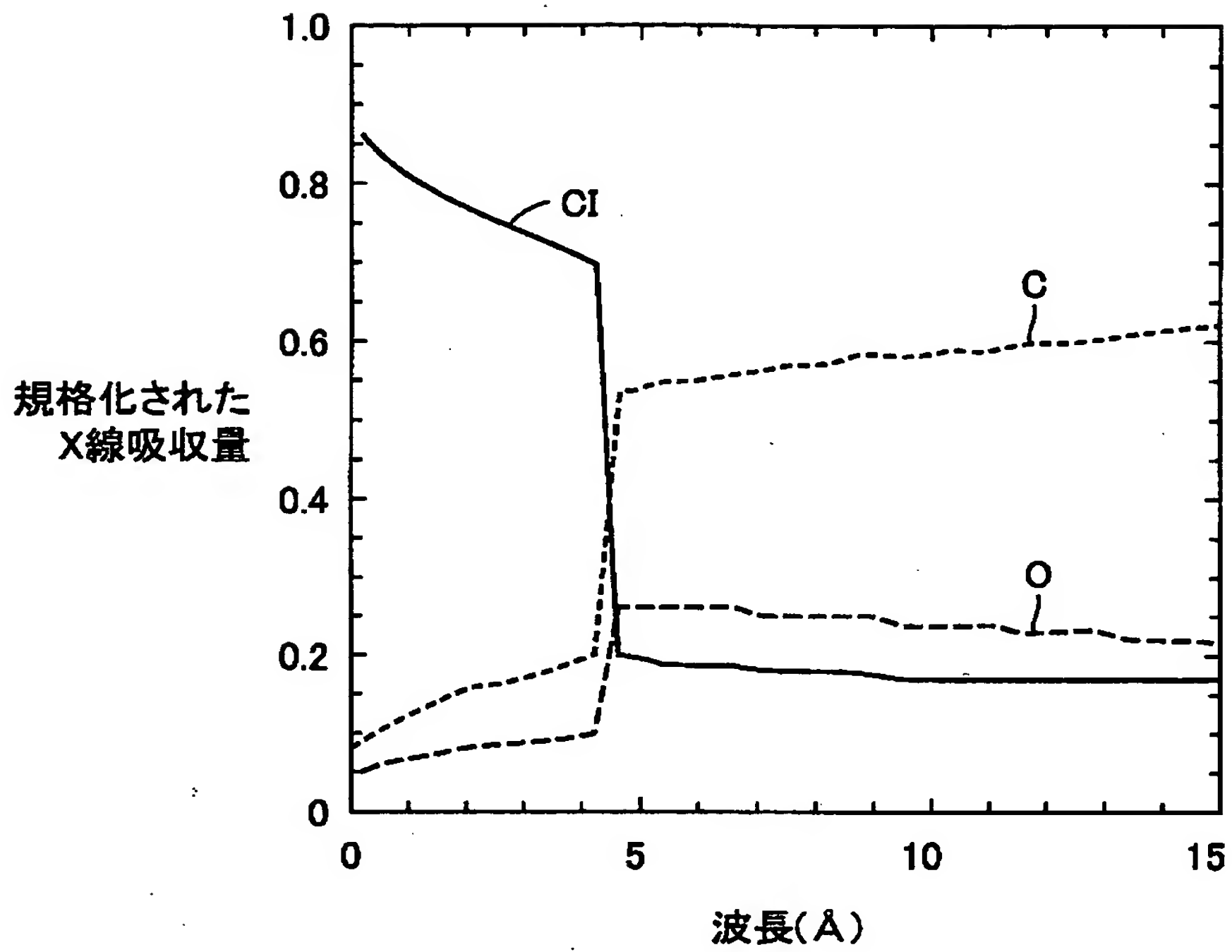
【図 9】



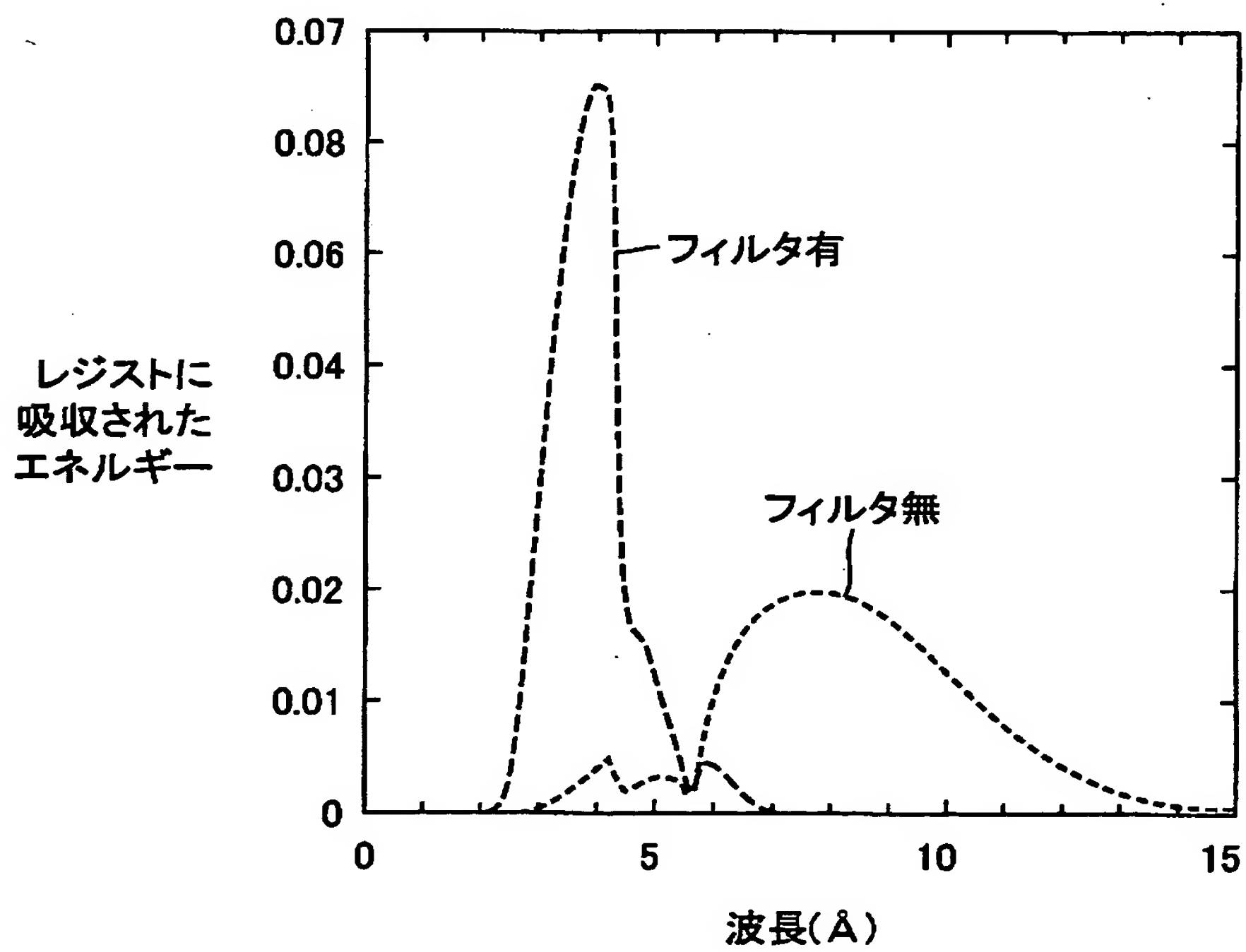
【図 1 0】



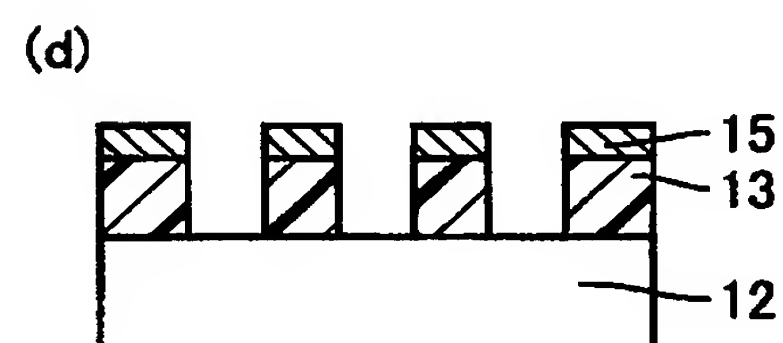
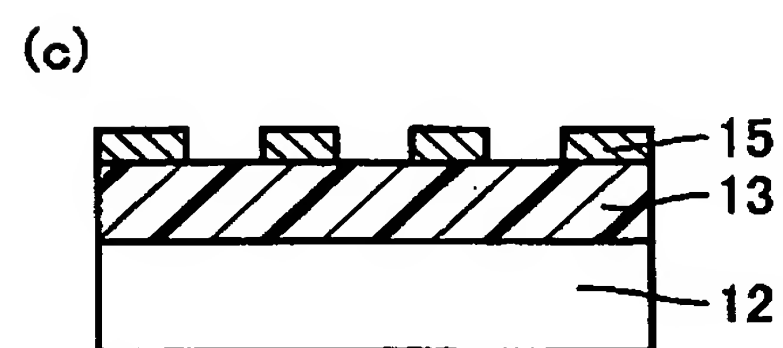
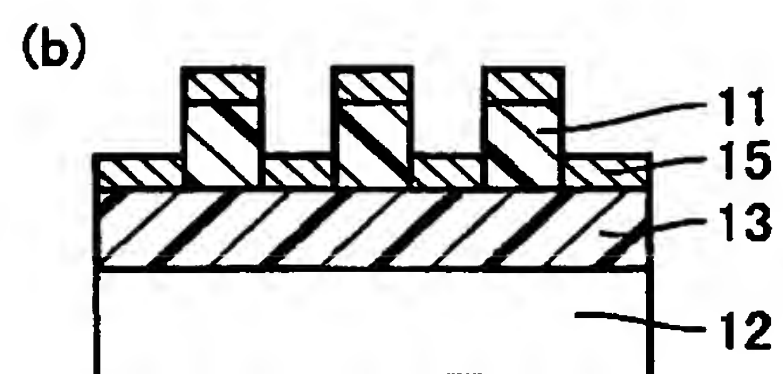
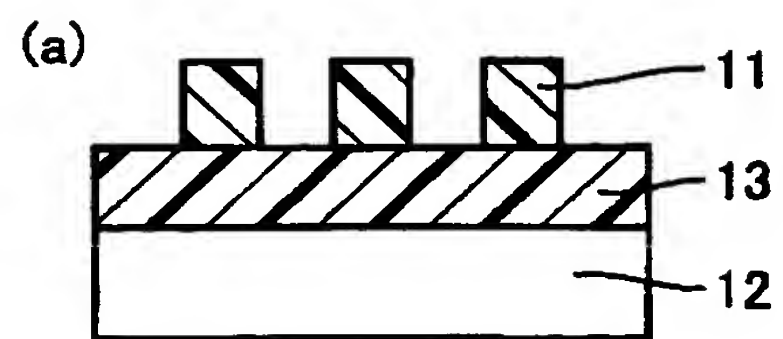
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のX線露光に用いていたX線より、短波長の波長領域で二次電子によるボケを抑制しながらX線露光を行うことができるX線露光方法を提供する。

【解決手段】 基板12上に、下層膜13を介してレジスト11を積層する。下層膜13は、含まれる元素のうち最も多くのX線を吸収する元素がC元素となるように構成する。下層膜13の膜厚は、基板12からの二次電子の影響および下層膜13のC元素の影響を考慮して決定する。レジスト11には、たとえばC1元素のような所定の吸収端を有する元素を添加する。このような条件下で、レジスト11に吸収される平均波長が、所定の範囲内となるようにX線を照射する。

【選択図】 図3

特 2 0 0 3 - 0 8 2 5 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 0 1 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 2 番 3 号

氏 名 三菱電機株式会社